

PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN

Patent Number: JP56032514
Publication date: 1981-04-02
Inventor(s): INOUE SHIGEO; others: 02
Applicant(s): SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP56032514
Application Number: JP19790108469 19790824
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F251/00
EC Classification:
Equivalents: JP1111082C, JP57001529B

Abstract

PURPOSE: Starch, water-soluble monomers and a polymerization catalyst are mixed in a polymerizer provided with a mixing head driven by liquid jet and they are polymerized to produce the titled water-insoluble resin used in sanitary goods with no trouble in restarting by a small driving force.

CONSTITUTION: In the polymerizer composed of a mixing head 1 that effects mixing by fluid jet force with no driving mechanism and of resident tank 2, (A) starch and/or cellulose, (B) water-soluble monomers or monomers that become water-soluble by hydrolysis, (C) a polymerization catalyst, when necessary, (D) a crosslinking agent are mixed and the polymerization is effected wherein each of components A through D is stored in tanks 4 through 7 and sent by pumps 8 through 11 to a plurality of inlets 13 on the mixing head 1 and jetted from the nozzle 15 through mixing chamber 16 into polymerizer 2. After polymerization, valve 17 is opened and the polymer is taken out of outlet 12.

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—32514

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 251/00

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)4月2日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 吸水性樹脂の製造法

京都市東山区泉涌寺五葉の辻町
703

⑰ 特 願 昭54—108469

⑱ 発 明 者 松田兼男

⑲ 出 願 昭54(1979)8月24日

城陽市寺田今堀62—41

⑳ 発 明 者 井上重夫

㉑ 出 願 人 三洋化成工業株式会社

滋賀県野洲郡野洲町三上2030—

京都市東山区一橋野本町11番地
の 1

15

㉒ 発 明 者 松本義則

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. (a) 駆動部分が全く無く、流体の噴射力で混合を行なわせ得るミキシングヘッドと(b) 滞留槽とから成る重合器によりデンブロンおよび／またはセルロース(A)、水溶性または加水分解により水溶性となる重合性単量体(B)、重合触媒(C)および必要により架橋剤(D)を混合し、重合させることを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法。

2. (A) および(C) が水性液の状態にある特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. ミキシングヘッドが複数の噴射ノズルを有する混合室および混合室出口部よりなるものである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4. ミキシングヘッドの混合室容積(ℓ)／注入量(ℓ／分)の値が1以下である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の製造法。

5. 噴射ノズルが噴射速度が0.1 m / 秒以上のものである特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の製造法。

6. 滞留槽が駆動部分のない滞留槽である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は吸水性樹脂の製造法に関する。さらに詳しくはデンブロンおよび／またはセルロースをベースとする水不溶性吸水性樹脂の改善された製造法に関する。

デンブロンおよび／またはセルロースをベースとする水不溶性吸水性樹脂は、不織布、紙、パルプ、スポンジ状のウレタン樹脂、海绵などの従来の吸水ないし吸収(以下吸収で代表させることがある)材料に代わるものとして、デンブロン—ポリアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンブロン—ポリアクリル酸架橋グラフト重合物などとして提案され、特公昭49—43395号公報、特開昭51—126468号公報などで紹介されて

いる。これらは吸収材料として生理用品、おむつ台所用使い捨て雑布などに用いられている。

これらの吸水性樹脂は優れた吸収力を有するものであるが、その製造工程に致命的な欠点があった。すなわち該樹脂を得るためにはデンプンおよび／またはセルロース、水溶性重合性単量体または加水分解により水溶性となる重合性単量体、重合触媒および必要により架橋剤を混合することは不可能であり、パッチ式での重合において、攪拌機による機械的混合では、生成する高粘度膠状重合物を攪拌するために多大の動力を必要とし、また重合した膠状物を取り出す際、攪拌機の攪拌翼に膠状物が付着し、ほとんど重合物を取り出すことができなくなる欠点があった。

また一方、水溶性重合物の製造法では、機械的駆動部を有するミキシングヘッドで原料を混合し、一定時間滞留させるための重合管に送り込み、重合を行う連続方式の製造法が提案されているが、重合を一旦停止するような状況では、混合室内で重合物を生じ、高粘度のため攪拌ができず、再起

(3)

動できなくなるという欠点があった。

本発明者らは、多大の動力を必要とせず、また再起動の容易な水不溶性吸水性樹脂の製造法を見出すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は(a)駆動部分が全く無く、流体の噴射力で混合を行わせ得るミキシングヘッドと(b)滞留槽とからなる重合器によりデンプンおよび／またはセルロース(A)、水溶性または加水分解により水溶性となる重合性単量体(B)、重合触媒(C)および必要により架橋剤(D)を混合し、重合させることを特徴とする水不溶性吸水性樹脂の製造法である。

本発明では重合器の一部として駆動部分が全く無く、流体の噴射力で混合を行わせ得るミキシングヘッドが使用される。

上記ミキシングヘッドは複数個の噴射ノズルを有する混合室および混合室出口部よりなる。上記噴射ノズルとしては噴射速度が通常0.1m/秒以上、好ましくは0.1~1.0m/秒、とくに好ましくは0.7~3m/秒となるようなノズルの断面を有するものがあげられる。噴射ノズルの個数は複

(4)

数個、好ましくは2~5個である。その配置はとくに限定されず自由に選ぶことができる。たとえば平面からみて向い合せでもよく、混合室に対して接線方向でもよく、側面からみて段ちがいでよく、また同じ高さでもよい。さらにお互いが直角に交つていてもよい。混合室の形状は通常円筒状または楕円筒状であり、円筒状のものが好ましい。混合室の大きさは複数個の噴射ノズル間の距離が通常0.5~2.0cm、好ましくは1~8cmになるような大きさである。またミキシングヘッドの混合室容積(ℓ)/注入量(ℓ/分)の値は通常1.0以下、好ましくは0.5~0.5である。

混合室容積(ℓ)/注入量(ℓ/分)の値が1.0より大であると混合室内で重合が始まり、粘度が上昇し、混合度が大幅に低下する。混合室の下端は混合室出口部となつている。該出口部の形状はとくに限定されないが円錐台状、楕円錐台状、紡錘状などが好ましく、とくに円錐台状が好ましい。

本発明で重合器の一部として使用される滞留槽はとくに限定されないが駆動部を有していないも

(5)

のが好ましいという観点からその形状は筒状(筒状としては円筒状、楕円筒状、^(a)また筒状の両端部は絞られていてもよく絞られていなくてもよい。//5号入

また本発明では滞留槽と同等の機能を有するベルトコンベアも使用できる。

滞留槽の大きさは混合液を一定時間(通常数分から数時間、好ましくは30分から3時間)滞留させる機能があるものであればとくに制限されないが、その直径は通常0.1~1.5m、好ましくは0.2~0.8mである。

ここで直径とは楕円の場合、長径をいう。また重合器の長さとは通常の長さ、たとえば直径に対して1~10倍の長さである。重合器の設置方法は必ずしも限定されず、垂直、水平、斜めの何れでもよい。

滞留槽は反応混合物を所定の滞留時間でバックフローを起こさずピストンフロー的に流下移動せしめ得るものが望ましい。

滞留槽の内部は非粘着処理(たとえば弗素樹脂処理)を施すのが好ましい。また駆動装置はとくに

(6)

に必要はなく、ないものの方が好ましい。滞留槽には加熱、冷却装置はとくに必要ないが付けてもよい。また滞留槽の下方には重合開始時は閉じていて重合物が生成したら開放できるバルブ構造のものを設置するのが好ましい。

本発明で用いられるデンプンおよび/またはセルロースおよび水溶性または加水分解により水溶性となる重合性単量体としては、特開昭54-58165号公報に記載のデンプン、セルロースおよび水溶性または加水分解により水溶性となる重合性単量体があげられる。

たとえばデンプンとしては天然デンプンおよび変性デンプンがまたセルロースとしては木材、葉、茎、ジン皮、種子毛などから得られるセルロースおよび変性セルロースがあげられる。また水溶性の重合性単量体としては少なくとも1個の親水基（たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、~~スルホン酸塩基~~、水酸基、エーテル基、アミド基、アミノ基、4級アンモニウム塩基）を有するモノエチレン性不飽和

(7)

和単量体があげられ、また加水分解により水溶性となる重合性単量体としては少なくとも1個の加水分解性基（エステル基、ニトリル基など）を有する単量体があげられる。

また重合触媒としては第ニセリウム塩または第ニセリウム塩系酸化還元触媒、過酸化水素または過酸化水素系酸化還元触媒、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレル酸、過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウムなど）または過硫酸塩系酸化還元触媒などのラジカル重合触媒があげられる。

さらに必要により用いられる架橋剤(D)についても、前記特開昭54-58165号公報に記載の架橋剤があげられる。たとえば(1)少なくとも2個の重合性二重結合（非共役）を有する化合物、(2)単量体(B)と反応しうる官能基少なくとも1個と重合性二重結合少なくとも1個を有する化合物たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基、ヒドロキシル基、アミノ基またはアミド基と反応しうる官能基を有するモノオレフィン性化合物(3)単量体(B)と

(8)

反応しうる官能基を少なくとも2個有する化合物および(4)イオン架橋を形成しうる多価金属化合物があげられる。

本発明における吸水性樹脂の製造に際し(A)、(B)および(D)の重量割合は通常(A):(B):(D)=100:10~3000:0.0001~20、好ましくは100:50~1000:0.001~10、さらに好ましくは100:100~500:0.001~5である。また(C)の量は(B)の量に対して通常0.005~5重量部、好ましくは0.05~1重量部である。

上記(A)、(B)および(D)を重合させて得た吸水性樹脂は非常に優れた吸水能（60ml/g以上、とくに100~500ml/g）を有し、本発明における水不溶性吸水性樹脂として用いるのに非常に適している。

上記以外の水不溶性吸水性樹脂としては、(A)と(B)とを重合させたもの：デンプン-アクリロニリルグラフト共重合体の加水分解物、セルロース-アクリル酸共重合体およびその塩などがあげら

(9)

れる。

本発明における水不溶性吸水性樹脂とは、水に殆んど不溶であるが、水と接触することによつて水を吸収して自ら膨潤する性質を有し、少なくとも自重の60倍以上の水を吸水する樹脂である。該樹脂は、塩水溶液、尿、血液も吸収する性質を有する。

水不溶性吸水性樹脂の製造において、原料を噴射、混合する方法としては、たとえば原料タンクに入れた原料をプランジャー式ポンプなどの注入ポンプでミキシングヘッドに送り込み、ミキシングヘッドの噴射ノズルを経て噴射、混合する方法があげられる。

噴射、混合するに際し、原料(A)、(B)、(C)、(D)は別々に噴射して混合してもよく、またお互いに反応しない、原料同志をあらかじめ混合し、それと残りの原料とを噴射して混合してもよい。反応する原料同志をあらかじめ混合することは避けるのが好ましく、このような混合の組合せとしては単量体(B)と重合触媒(C)との組合せ、および単量体

(10)

(B)と前記架橋剤(D)中の(2)~(4)に記載の少くとも一種の架橋剤との組合せがあげられる。

噴射する場合、デンプンおよび／またはセルロース(A)および重合性媒(C)は噴射の容易さを考慮して水性液(水性分散液または水性溶液)の状態を用いるのが一般的である。(A)を水性液とする場合その濃度は通常0.1~80重量%、好ましくは5~25重量%である。また(C)を水性液とする場合その濃度は通常1重量%以下、好ましくは0.01~1重量%である。

水溶性または加水分解により水溶性となる重合性単量体(B)および架橋剤(D)はそのまゝで、または必要により水性液の状態を用いることができる。(B)および(D)を水性液とする場合は任意の濃度の水性液とすることができる。

原料を水性液とするために用いられる水性媒体としては水または水と有機溶剤(メタノール、アセトン、酢酸、ジメチルホルムアミドなど)との混合溶媒があげられる。

上述した原料は噴射ノズルを経て、混合室内に

(11)

練機を用いれば取り出し装置としても使用することができる。加水分解は従来公知の方法によつて行うことができる。たとえば水または水とアルコールとの混合溶媒中で水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを用いて10~150℃の温度下で行うことができる。また中和も公知の方法を適用することができる。

取り出し後重合物は乾燥させることができる。その方法としては熱風乾燥(たとえばバンドドライヤー、回転透気乾燥機、タナ段乾燥機を用いる方法)熱板乾燥(たとえばシングル又はダブルドラムドライヤー、スチールベルトドライヤーを用いる方法)などの方法があげられる。

乾燥後バルベライザー、ピンミルなどの粉砕機により粉砕することができる。

次に本発明の製造法の一例を図面により説明する。第1図は本発明のフローシートである。第2図はミキシングヘッドである。

第1図において(1)は原料(A)タンク、(6)は原料(B)タンク、(8)は原料(C)タンク、(7)は原料(D)タンク、

噴射され混合されるがその場合の噴射速度は前記したように通常の0.1m/秒以上、好ましくは0.1~1.0m/秒、とくに好ましくは0.7~3m/秒である(噴射速度が0.1m/秒未満の場合は混合が充分に行はれない)。混合された混合物はその濃度は通常1~50重量%、好ましくは5~35重量%である。混合物は混合室出口を経て滞留槽に移され滞留される。滞留時の濃度は混合により発熱することから通常60~200℃である。また滞留槽中の滞留時間は前記したように通常数分から数時間、好ましくは80分から8時間である。重合は、間欠式でも連続式でも行うことができるが連続式の方が好ましい。滞留槽中で滞留させて得た膠状の重合物は注入ポンプ(12)またはこれと重合物の重力とにより重合器下端(バルブ付き)より取出すことができる。

本発明においては取り出した重合物を更に必要によりアルカリ注入して加水分解したり、中和したりすることができる。加水分解したり中和したりする場合の装置としてエクストルーダなどの混

02

(8)(9)および(11)はそれらの原料を定量的にミキシングヘッドに注入するための注入ポンプ、(1)はミキシングヘッド、(2)は重合器、(3)はバルブ、(4)は取り出し装置である。

第2図において(13)は液入口、(14)は混合室、(15)は噴射ノズル、(16)は混合室出口である。

本発明の製造法を第1図及び第2図により説明する。第1図において原料(A)(B)(C)および(D)をそれぞれ原料タンク(4)(5)(6)および(7)に仕込み、注入ポンプ(8)(9)(10)および(11)を用いて予め設定した流量でミキシングヘッド(1)の複数の液入口(13)に送り込み、噴射ノズル(16)を経て勢よく混合室(14)に噴射する。噴射によつて生ずる乱流で混合され混合液出口(16)を経て予めバルブ(3)を閉じた重合器(2)に送り込み、重合器内に混合液を満たし一定時間滞留させ重合させた後、バルブ(3)を開きポンプ(8)(9)(10)および(11)の注入圧力によつて重合物を引き続き取り出し装置(4)に送り重合物を取り出す。

本発明の製造法は下記の効果を有する。

(1)パンチ式のように機械的撹拌を行う必要がな

く製造単価が安い。

(12)重合を一時停止した場合でも、再起動が容易である。

(13)従来の方法により得られた吸水性樹脂に比して、①優れた吸収力を有する、②着色が少ない、③吸収速度が大巾に向上する等の点で優れている。

以下、実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものでない。実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

137部のトウモロコシデンプンを600部の水に分散させ55℃で1時間攪拌し、糊化し、その後30℃まで冷却し、チン素を通じ、溶在酸素を減少させて調整したデンプン酸、アクリル酸200部、20部の水に0.1部のレーアスコルビン酸を溶解した重合触媒-1、20部の水に0.2部の80%過酸化水素水を溶解した重合触媒-2、20部の水に1部のメチレンビスアクリルアミドを溶解した架橋剤液を各々ブランチヤ-式注入ポンプを用いて、5ヶの噴射ノズルを持つ、駆動部

の無いテフロン製ミキシングヘッドに連続的に送り込み、噴射速度1.2m/秒でノズル間隔2.5cmで混合容積80ccの円筒状混合室に噴射し混合せしめ、ミキシングヘッドに接続した。フッ素樹脂加工を行った内径1.5cm、高さ1mの円筒状の重合器入口に混合液を連続的に吐出させた。重合器の大きさは、重合器入口より、同出口に液が移動するまでに2時間要する大きさとしてある。ミキシングヘッドで混合された液は数分以内で重合を開始し、重合機内を移動しながら重合を完了した。重合温度は90～95℃でつた。重合物は弾性に富む膠状のゲルとなり、重合機出口より取り出された。取り出されたゲル状重合物をエクストルーダーに導き、260部の80%NaOHを連続的にエクストルーダーに注入し、重合物と混練中和を行った。中和後の重合物を掻り取り刃付きダブルドラムドライヤーに導き、ドラム表面温度150℃、回転数1rpm、乾燥物の膜厚1mmで乾燥を行った後粉砕し、粉末状の吸水性能の富んだ優秀な吸水主樹脂を得た。

06

06

吸水性樹脂を得た。

本重合操作を約100時間連続的に行ったがミキシングヘッドでの混合機能に変化がなく安定した品質の吸水性樹脂を得ることができた。

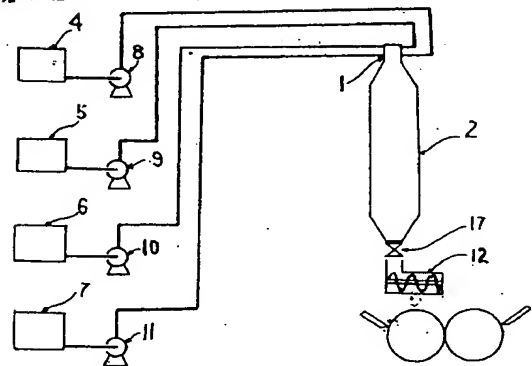
4. 図面より簡単な説明

第1図は本発明のフローシート、第2図は本発明におけるミキシングヘッドの断面図である。

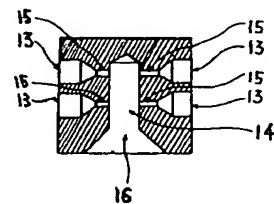
図中、(1)はミキシングヘッド、(2)は重合器、(4)、(5)、(6)、(7)は原料タンク、(8)、(9)、(10)、(11)は注入ポンプ、(12)は取出し装置、(13)は取出口、(14)は混合室、(15)は噴射ノズル、(16)は混合室出口、(17)はバルブである。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

第1図



第2図



07